

REKAYASA KATALIS PENUKAR ION UNTUK SINTESA BIODIESEL MENGGUNAKAN KATALIS ZEOLIT ALAM BAYAH BANTEN (ZABB_{rht})

Rudi Hartono^{1,2}, Heri Hermansyah¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Indonesia,
Kampus UI, Depok 16424, Indonesia

²Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Sultan Ageng Tirtayasa University,
Jl. Jendral Sudirman km.3 Cilegon 42435, Indonesia

Corresponding author: Phone: 62-21-7863516, Fax: 62-21-7863515

Email address : rudi@ft-untirta.ac.id , heri@che.ui.ac.id,

ABSTRAK

Pembuatan biodiesel menggunakan katalis basa, katalis Asam, Biokatalis, superkritik methanol sangat tidak efisiensi dikarenakan biaya produksi biodieselnnya sangat tinggi, tidak ramah lingkungan karena sebagian katalis terbuang ke lingkungan dan sukar untuk dipisahkan dari produk cairnya. Berdasarkan hal tersebut maka solusi penyelesaiannya adalah pembuatan biodiesel yang awalnya menggunakan katalis homogen beralih ke penggunaan katalis heterogen untuk menghindari reaksi samping yang merugikan. Katalis heterogen yang digunakan adalah penukar ion menggunakan zeolit alam bayah banten (ZABB_{rht}) yang dapat digunakan dalam menghasilkan biodiesel yang fasanya padat sehingga pemisahannya lebih mudah dan dapat dipakai berulang. Penggunaan zeolit alam bayah banten yang sudah jenuh dapat diaktifkan kembali dan penggunaannya berulang-ulang. Hasil Perolehan biodiesel yang optimum pada rekayasa katalis penukar ion menggunakan zeolit alam bayah banten yang sudah di impregnasi dan dikalsinasi pada suhu 60°C dan waktu operasi 2 jam adalah 94,8% dengan perbandingan KOH/ZABB_{rht} 100 gr/100mL.

Kata Kunci : penukar ion, katalis heterogen, biodiesel, Zeolit

PENDAHULUAN

Sebagai salah satu negara penghasil minyak bumi, saat ini Indonesia masih mengimpor kebutuhan bahan baku minyak mentah dari luar negeri. Indonesia mengimpor minyak senilai US\$ 28,6 miliar pada tahun 2012. Nilai tersebut lebih besar dari tahun sebelumnya, yang mencapai US\$ 28,13 miliar (**Badan Pusat Statistik 2013**). Konsumsi bahan bakar minyak di Indonesia meliputi bidang transportasi, industri dan pembangkit listrik. Saat ini jumlah pemakaian alat-alat dan kendaraan bermesin diesel dari tahun ke tahun semakin meningkat. Sejalan dengan peningkatan tersebut maka kebutuhan bahan bakar mesin diesel yaitu solar juga mengalami peningkatan. Masalah lain yang muncul dari penggunaan bahan bakar diesel adalah pencemaran lingkungan. Sumber energi alternatif pengganti bahan bakar solar yang menghasilkan emisi pembakaran yang lebih ramah lingkungan serta tidak menambah akumulasi gas CO₂ di atmosfer sangat diperlukan, sehingga akan mengurangi efek pemanasan global.

Biodiesel dihasilkan melalui reaksi transesterifikasi dari minyak tumbuh-tumbuhan, lemak hewani atau dari minyak bekas dengan methanol dengan menggunakan katalis menghasilkan *fatty acid methyl ester (FAME)*. Biodiesel dapat digunakan sebagai bahan tambahan pada bahan bakar minyak bumi terutama untuk petrodiesel (PD) yang dikenal dengan solar, umumnya digunakan sebesar 20 % biodiesel pada campuran solar yang dikenal dengan (B20). Biodiesel memiliki keunggulan dibandingkan dengan petrodiesel (PD) mengurangi emisi buangan, bisa diuraikan, memiliki flash point tinggi, pelumasan

yang besar dan sumber yang bisa diperbaharui. Biodiesel memiliki kandungan oksigen yang tinggi dari pada petrodiesel (PD) yang digunakan pada mesin diesel menunjukkan pengurangan emisi partikulat, *carbon monoxide* (CO), Sulfur, *polyaromati*, *hydrocarbon* (HC), asap dan kebisingan (Kattimani,V.R *et al.*, 2014)

Biodiesel di masa depan dihasilkan dari bahan baku yang bisa diperbaharui seperti minyak yang berasal dari tumbuh-tumbuhan dan lemak hewan untuk memenuhi harga biodiesel yang bersaing dengan petroleum..

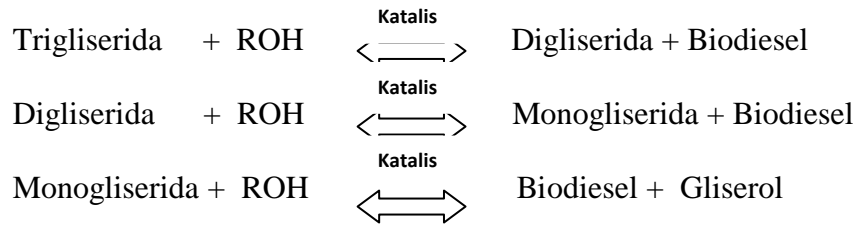
Proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis homogen pada minyak tumbuh-tumbuhan (nabati) mengalami keterbatasan dan permasalahan baik secara katalis alkali, asam, lipase dan superkritik diantaranya adalah penghilangan kandungan asam lemak bebas yang tinggi, kandungan air dalam campuran reaksi, perlunya proses downstream serta tingginya biaya operasi pembuatan biodiesel. Masalah-masalah ini dapat diminimalkan dengan penggunaan katalis heterogen dalam proses transesterifikasi. Penggunaan katalis heterogen lebih ekonomis dan memiliki beberapa keuntungan diantaranya adalah tidak korosif, ramah lingkungan, mudah dipisahkan dari produk cairnya, aktivitas dan selektivitasnya cukup tinggi (Tapanes,N.C.O *et al.*, 2008). Katalis heterogen menunjukkan potensi yang tinggi, kuat dan tahan lama bisa untuk asam lemak bebas samapi 40% (Zhang Yueng *et al.*, 2013).

Penelitian lain yang menggunakan Katalis heterogen penukar ion adalah Shibasaki-Kitakawa, Naomi *et al.*, 2014. Penelitian ini dilakukan untuk menghasilkan biodiesel secara continue yang memenuhi spesifikasi internasional dari asam lemak bebas tinggi (FFA >95%). Pertama pengaruh air pada proses esterifikasi asam lemak bebas pada katalis resin ion-exchange kation sebelum masuk ke dalam kolom dihilangkan dengan methanol 99,5% dengan laju alir 2,5 cm³/menit, kemudian metode sederhana pretreatment resin tanpa pengeringan, dengan menggunakan alkohol 1,5 Cm³/gram (resin basah). Kedua untuk operasi proses continue pembuatan biodiesel dibangun dengan asam lemak bebas tinggi .Konversi FFA dicapai pada perbandingan rasio mol alkohol /residu asam lemak (2 : 1) dan waktu tinggal yang cukup, selanjutnya dengan katalis resin ion-exchange anion untuk transesterifikasi trigliserida menghasilkan biodiesel berkualitas.tinggi. Produksi biodiesel dengan minyak asam adalah 8,5 kali lebih tinggi dari trigliserida yang kaya minyak. Proses ini menunjukkan rute layak secara komersial untuk biodiesel berkualitas tinggi.

Biodiesel adalah bahan bakar diesel alternatif yang berasal dari sumber hayati yang dapat diperbaharui seperti lemak nabati, lemak hewan dan alga. Lemak nabati dan hewan selain bisa diperbaharui juga mengandung asam lemak bebas, fosfolipid, sterol, air, dan impurities lainnya, namun penggunaan minyak nabati atau lemak hewani secara langsung memiliki beberapa kekurangan seperti viskositas yang tinggi, angka setana yang rendah, dan volatilitas yang rendah sehingga dapat menyebabkan terbentuknya deposit di injektor mesin diesel. Berdasarkan hal tersebut di atas maka minyak nabati maupun lemak hewani diolah terlebih dahulu menjadi biodiesel yang aman bagi mesin diesel (Fukuda *et al.*, 2001).

Secara luas banyak upaya yang telah dilakukan untuk mengembangkan dan meningkatkan minyak nabati dan minyak hewani untuk mendekati sifat-sifat dari bahan bakar mesin diesel diantaranya adalah dengan Transesterifikasi (Atabani *et al.*, 2012).

Transesterifikasi adalah reaksi reversible yang mengkonversi trigliserida menjadi digliseridan, monosakarida dan akhirnya menjadi produk biodiesel yang berada dibagian atas dan gliserol yang berada dibagian bawah yang dapat dilihat pada Gambar .1.



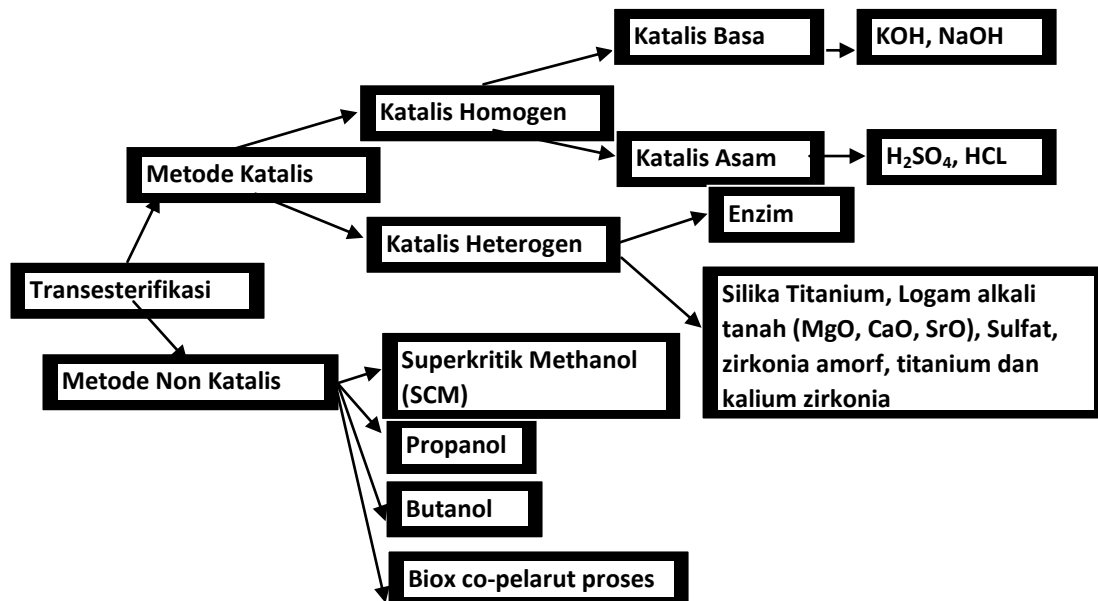
Gambar .1. Persamaan Reaksi Transesterifikasi (Shahid et al., 2011)

Gliserol merupakan produk samping yang penting dan dapat dibakar untuk panas atau digunakan untuk bahan baku dalam industry kosmetik. Methanol dan Ethanol adalah dua alkohol utama yang digunakan pada proses transesterifikasi karena biayanya yang murah. Propanol, isopropanol, terta-butanol (rantai bercabang) , oktanol dan butanol (rantai lurus) dapat digunakan tetapi harganya relatif mahal

Rute Reaksi Pembuatan Biodiesel

Umumnya, proses transesterifikasi meliputi dua proses utama; Metode katalis dan non-katalis. Katalis adalah digunakan untuk memulai reaksi. Katalis sangat penting sebagai alkohol

hampir tidak larut dalam minyak atau lemak. Katalis meningkatkan kelarutan alkohol dan dengan demikian meningkatkan laju reaksi. Proses yang paling sering digunakan adalah proses transesterifikasi dengan menggunakan metode katalis. Pada Gambar 2. menunjukkan klasifikasi secara terperinci proses transesterifikasi



Gambar 2. Klasifikasi Proses Transesterifikasi (Balat M et al., 2010, Masjuki HH., 2010, Parawira.W., 2010, Chouhan APS et al., 2011)

Proses Pembentukan Biodiesel Katalis Basa

Proses Pembuatan biodiesel yang menggunakan Katalis basa antara lain adalah NaOH, NaOCH₃, KOCH₃, KOH, NaMeO dan K₂CO₃, Sebagian besar pembuatan biodiesel lebih memilih menggunakan Natrium hidrosida (NaOH) atau Kalium Hidrosida (KOH) karena harganya lebih murah bila dibandingkan dengan natrium dan kalium methoxide yang menghasilkan biodieselnnya lebih baik .

Tabel 1. Resume Beberapa Penelitian Penggunaan Katalis Alkalin (basa) (Ballat *et al.*, 2010)

Katalis	Minyak	% Katalis	Temp(K)	Waktu reaksi (jam)	% Yield Biodiesel
KOH	Kedelai	0,8	313	1	95
NaOH	B.Matahari	1	333	2	97,1
NaOCH ₃	Biji kapuk	0,75	338	1,5	96,9
NaOCH ₃	Dedak Padi	0,88	328	1	83,3
NaOH	M.Sawit	1	333	0,5	95
KOH	M.Sawit Kernel	1	333	1	96
KOH	M.Jarak	1	338	1	97,6
KOH	M.Goreng	1,2	333	2	95,8

Metode katalis homogen yang menggunakan katalis basa adalah katalis yang tercepat dan paling ekonomis dalam menghasilkan biodiesel dengan kemurnian yang tinggi dan waktunya singkat (30-60 menit), dengan syarat asam lemak bebas (FFA) harus di bawah batas yang diinginkan (0,5-3 %) diluar batas yang disyaratkan maka produk yang dihasilkan kurang dan terbentuknya penyabunan dan air. Reaksi dengan katalis basa memiliki kelemahan diantaranya adalah energy intensif, sulit memisahkan gliserol, katalis harus dihilangkan dari produk, membutuhkan air pencucian untuk limbah asam dan ini mengganggu reaksi (Atabani *et al* (2012).

Proses Pembentukan Biodiesel Katalis Asam

Proses Pembuatan biodiesel menggunakan katalis asam antara lain asam sulfat, asam klorida, Ferri sulfat , fosfat dan asam sulfonat organik. Beberapa peneliti mentakan bahwa katalis asam lebih baik dari katalis basa untuk minyak nabati dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi dan air. Katalis asam digunakan untuk mengurangi kandungan asam lemak bebas ke batas yang diizinkan untuk transesterifikasi basa. Dalam penelitian bahwa reaksi menggunakan katalis asam memberikan metal ester yang sangat tinggi, namun reaksinya lambat (3- 48 jam

Tabel 2. Resume Beberapa Penelitian Penggunaan Katalis Asam (Ballat *et al.*, 2010)

Katalis	Minyak	% Katalis	Temp(K)	Waktu reaksi (jam)	% Yield Biodiesel
H ₂ SO ₄	M.Kedelai	1	338	69	> 90
HCl	M.Kedelai	10	343	45	65
HCl	M.dedak Padi	10	343	6	> 90
p-TsOH*	M.Jagung	4	353	2	97,1
AlCl ₃	M.Canola	5	383	018	98

p-TsOH* = p-toluenesulfonic acid (CH₃C₆H₄SO₃H)

Proses pembuatan biodiesel dengan katalis asam dan katalis basa lebih disukai oleh banyak perusahaan di seluruh dunia untuk mengkomersilkan teknologi ini karena penggunaan energi yang relatif lebih rendah, efisiensi konversi yang tinggi dan biaya reaktan dan katalis yang efektif (Sahid EM *et al.*, 2011, Ballat *et al.*, 2010, Demirbas., 2008, Singh SP *et al.*, 2010).

Berdasarkan hal tersebut di atas maka solusi penyelesaiannya adalah pembuatan biodiesel dari minyak nabati (tumbuh-tumbuhan) dan awalnya menggunakan katalis homogen beralih ke penggunaan katalis heterogen untuk menghindari reaksi samping yang merugikan. Katalis heterogen yang digunakan adalah Penukar ion, Penukar ion ini akan mampu digunakan untuk memisahkan ion-ion yang tidak dikehendaki berada dalam larutan untuk dipindahkan ke dalam media padat, dimana ion ini melepaskan ion lain dalam larutan. Dalam kinerjanya Penukar ion mampu menghambat air pada proses transesterifikasi asam dan mengoptimalkan pretreatment resin dan selanjutnya proses biodiesel bisa dilakukan secara terus menerus (*continue*).

Tujuan dilakukan penelitian adalah menyelidiki kondisi optimum pembuatan biodiesel dengan menggunakan penukar ion yang berfungsi sebagai katalis heterogen (padat) dan menyelidiki kinerja Katalis penukar Ion yang bisa digantikan dengan bahan padat lainnya seperti Zeolit dari Alam Bayah Banten (ZABB_{rh}t).

METODOLOGI PENELITIAN

Metodologi penelitian difokuskan kepada rekayasa kemampuan penukar ion sebagai katalis heterogen untuk sintesa biodiesel untuk mendapatkan hasil yang optimal dengan variasi waktu, katalis dan temperature dengan terlebih dahulu mengaktivasi dari penukar ion yang digunakan seperti zeolit Alam Bayah Banten (ZABB_{rh}t). Penelitian dilakukan di Laboratorium Bioproses Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia Kampus UI Depok 16424.

Preparasi Zeolit Alam Bayah Banten

Preparasi zeolit dilakukan untuk membuat zeolit mempunyai kemampuan sebagai katalis basa, adapun langkah-langkahnya sebagai berikut

a. Preparasi

Zeolit yang digunakan diambil dari zeolit alam bayah banten melalui tahapan penghancuran, kemudian diayak (*Screening*) untuk mendapatkan zeolit yang diinginkan sesuai dengan ukuran diameternya.

b. Aktivasi Zeolit

Aktivasi zeolit pada alam bayah banten dilakukan untuk memodifikasi struktur kerangka atau non kerangka zeolit dengan tujuan untuk mempertinggi daya kerjanya.. Aktivasi zeolit dilakukan dengan 2 cara, secara fisika dan secara kimia,

- Secara fisika

Bertujuan untuk menguapkan air yang tertangkap dalam pori-pori Kristal zeolit yang dilakukan pada suhu 110°C sehingga luas permukaan pori-pori kristalnya bertambah selama kurang lebih 24 jam.

-Secara Kimia

Aktivasi secara kimia dilakukan dengan menggunakan larutan basa KOH bertujuan membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan.

c. Proses Impregnasi

Proses impregnasi zeolit dengan KOH pada suhu 60°C , selama 2 jam kemudian campuran diletakan dalam oven bersuhu 60°C selama 24 jam, pisahkan dengan filtrasi vakum dengan kertas saring, keringkan dalam oven suhu 110°C selama 24 jam

d. Kalsinasi Zeolit

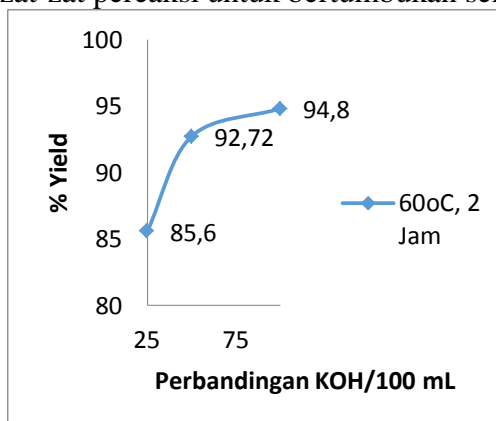
Proses kalsinasi dilakukan untuk menjaga agar katalis yang diperoleh relative stabil pada suhu tinggi. Proses ini dilakukan dengan cara zeolit dipanaskan pada suhu 450°C . Waktu kalsinasi dihitung mulai suhu 450°C selama 4 jam. Katalis didinginkan dan siap untuk digunakan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hubungan Persen Yield dengan Perbandinga Gram KOH/100mL

Percobaan dilakukan untuk mengetahui pengaruh perbandingan gram KOH/100ml zeolit terhadap perolehan persen yield biodiesel dengan menggunakan minyak jelantah (minyak goreng bekas pakai).

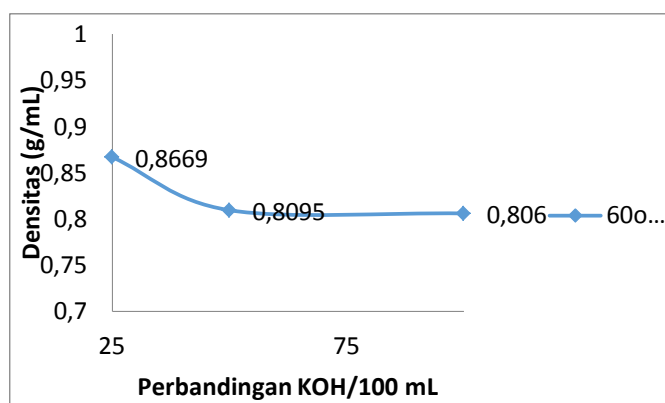
Pada Gambar 3 menunjukan bahwa semakin tinggi penggunaan perbandingan gram KOH/100mL menunjukan persel yiel yang dihasilkan semakin besar pada suhu 60°C dan waktu operasi 2 Jam, kondisi Optimum Pembuatan Biodiesel (Kusuma et al, 2013), dan menggunakan rasio reaktan dengan Methanol (1:7) untuk bisa terjadinya reaksi bergeser kekanan dan kesempatan zat-zat pereaksi untuk bertumbukan semakin luas.



Gambar 3. Pengaruh Perbandingan Gram KOH/100mL Terhadap Perolehan Biodiesel

Hubungan Densitas dengan Perbandingan Gram KOH/100mL

Percobaan dilakukan untuk mengetahui pengaruh densitas terhadap perolehan biodiesel yang dilakukan pada berbagai perbandingan KOH/100mL.



Gambar 4. Pengaruh Perbandingan Gram KOH/100mL Terhadap Densitas Produk

Pada Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin tinggi penggunaan perbandingan gram KOH/100mL menunjukkan semakin rendah densitas yang dihasilkan. Nilai densitas akan berdampak dengan kualitas biodiesel yang dihasilkan, yaitu semakin kecil nilai densitas makin besar nilai kalorinya.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa pembuatan biodiesel dengan menggunakan zeolit alam bayah banten (ZABBrht) sebagai katalis heterogen yang sudah di preparasi dan ditreatment dapat dilakukan dan biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar biodiesel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada HIBAH PASCA SARJANA UI tahun 2015 yang sudah mendanai penelitian ini, sehingga penelitian ini bisa berjalan dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, Irfan Anjum, Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070-2093. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>
- Badan Pusat Statistik, 2013 “Perkembangan Ekspor dan Impor Indonesia Desember 2012”, Berita Resmi Statistik No. 09/02/Th. XV
- Balat, Mustafa, & Balat, Havva. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied energy*, 87(6), 1815-1835.
- Chouhan, A. P. Singh, & Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4378-4399. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>
- Demirbaş, Ayhan. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44(13), 2093-2109. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00234-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00234-0)

-
- Fukuda, Hideki, Kondo, Akihiko, & Noda, Hideo. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405-416. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7)
- Kattimani, VR, Venkatesha, BM, & Ananda, S. (2014). Biodiesel Production from Unrefined Rice Bran Oil through Three-Stage Transesterification. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(03), 361.
- Kusuma, Ricky Indra, Hadinoto, Johan Prabowo, Ayucitra, Aning, Soetaredjo, Felycia Edi, & Ismadji, Suryadi. (2013). Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil. *Applied Clay Science*, 74(0), 121-126. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.021>
- Masjuki, HH. (2010). Biofuel engine: a new challenge. *Malaysia: University of Malaya*.
- Parawira, Wilson. (2010). Biodiesel production from *Jatropha curcas*: A review. *Scientific Research and Essays*, 5(14), 1796-1808.
- Shahid, Ejaz M., & Jamal, Younis. (2011). Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4732-4745. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.079>
- Shibasaki-Kitakawa, Naomi, Hiromori, Kousuke, Ihara, Toru, Nakashima, Kazunori, & Yonemoto, Toshikuni. (2015). Production of high quality biodiesel from waste acid oil obtained during edible oil refining using ion-exchange resin catalysts. *Fuel*, 139(0), 11-17. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.024>
- Shibasaki-Kitakawa, Naomi, Honda, Hiroki, Kuribayashi, Homare, Toda, Takuji, Fukumura, Takuya, & Yonemoto, Toshikuni. (2007). Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98(2), 416-421. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.010>
- Shibasaki-Kitakawa, Naomi, Kanagawa, Keiichi, Nakashima, Kazunori, & Yonemoto, Toshikuni. (2013). Simultaneous production of high quality biodiesel and glycerin from *Jatropha* oil using ion-exchange resins as catalysts and adsorbent. *Bioresource Technology*, 142(0), 732-736. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.111>
- Singh, S. P., & Singh, Dipti. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200-216. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>
- Zhang, Yue, Wong, Wing-Tak, & Yung, Ka-Fu. (2013). One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification. *Bioresource technology*, 147, 59-64.